

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130338

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F220/10
C08F 2/04
C08F212/08
C08F220/04
C08F220/20
C08F220/56
C09D125/08
C09D133/02
C09D133/06
C09D133/14
C09D133/26

(21)Application number : 08-289573

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 31.10.1996

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI
OSANAI YOSHITAKA
KAGEISHI KAZUJI

(54) ACRYLIC RESIN FOR COATING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject one-pack type resin, enabling the low-temperature baking, excellent in adhesion, chemical resistance, etc., and useful as even an anion electrodeposition coating material, etc., by polymerizing a specific composition according to a specified method.

SOLUTION: This acrylic resin is a copolymer of (A) an acrylic or a methacrylic ester monomer, (B) an α,β -unsaturated carboxylic acid, (C) a hydroxyl group-containing unsaturated monomer, (D) a monomer derived from (meth) acrylamide and (E) other unsaturated monomers and has 5,000-100,000 weight-average molecular weight, 10-80mg KOH/g-R acid value, 30-120mg KOH/g-R hydroxy value and -30 to +100° C glass transition temperature. The component D is preferably methoxymethylacrylamide, etc., and the component E is preferably styrene. When copolymerization is carried out, (1/20) to (16/20) of the monomer mixture is preferably prepolymerized and the residual monomer mixture is dropped to the resultant prepolymerized mixture to perform the polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (Meta) Acrylic resin for coatings 30 - 120 mgKOH/g-R and whose glass transition temperature 10 - 80 mgKOH/g-R and a hydroxyl value are [the weight average molecular weight] -30-100 degrees C in the copolymer from an acrylic ester monomer (1), alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid (2) hydroxyl-group content partial saturation monomer (3), the monomer (4) guided from acrylamide (meta), and other partial saturation monomers (5) for 5000-100000, and the acid number.

[Claim 2] (Meta) Acrylic resin for coatings according to claim 1 whose monomer (4) guided from acrylamide is a monomer chosen from methoxymethyl acrylamide, methoxymethyl methacrylamide, butoxy methylacrylamide, and butoxy methyl methacrylamide.

[Claim 3] Acrylic resin for coatings according to claim 1 or 2 whose other partial saturation monomers (5) are styrene.

[Claim 4] An acrylic ester monomer (1), alpha, beta-unsaturated carboxylic acid (2), (Meta) A hydroxyl-group content partial saturation monomer (3), the monomer guided from acrylamide (meta) (4), Are in charge of manufacturing the acrylic resin for coatings according to solution polymerization in a monomer dropping test in 100% of the weight of monomer mixture with the sum total which consists of other partial saturation monomers (5). The manufacture approach of the acrylic resin for coatings characterized by dropping and carrying out the polymerization of the monomer mixture of the remainder after carrying out precuring of 1 / 20 - 16/20 of monomer mixture.

[Claim 5] The manufacture approach of the acrylic resin for coatings according to claim 4 which is 1 / 4 - 8/4 of weight average molecular weight to which the weight average molecular weight of the acrylic resin to which precuring of 1 / 20 - 16/20 of monomer mixture was carried out trickled and carried out the polymerization of the monomer mixture of the remainder. [of acrylic resin]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the acrylic resin and its manufacture approach for the coatings painted by plastics, a metal, mortar, etc. It is related with the acrylic resin for coatings which blends the melamine resin as coating resin of a 1 liquid self-bridge formation mold, a curing catalyst, etc. with a detail, and is used for it as coating resin of a 1 liquid melamine hardening mold, and the manufacture approach of ****.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the acrylic resin for coatings of a self-bridge formation mold and a melamine hardening mold is known, and generally the solution polymerization of it is carried out, and it is adjusted. Conventionally, the polymerization of the acrylic resin for coatings is carried out by carrying out uniform dropping of the monomer mixture prepared into the organic solvent taught to the polymerization tank at monomer driptank, and the mixture of a polymerization initiator. Under the present circumstances, polymerization temperature is 30-150 degrees C, and in order to raise conversion if needed, it is carrying out adding after mixing of the polymerization initiator. This is enough for the coating on extension of the conventional technique, and what are convenient and it can apply.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Rapidly, the quality for which a coating is asked is severe, and is high, and it is impossible however, to cope with the present condition enough the way things stand. When producing a low-temperature 1 liquid hardening mold coating, and when it seems that the throwing power of an anion electrodeposition paint is raised, it is impossible for example, to correspond in the conventional manufacturing technology.

[0004] This invention enables low-temperature baking with a 1 liquid type by manufacturing the acrylic resin for coatings which consists of a specific presentation with a specific polymerization method. Or blend melamine resin etc. and low-temperature baking is similarly enabled with a 1 liquid type. The acrylic resin for coatings excellent in the engine performance of many, such as adhesion, chemical resistance, a paint film degree of hardness, and cross-linking, is offered. Further When it applies to an anion electrodeposition paint, the acrylic resin for coatings which has remarkable effectiveness in improvement in low-temperature baking nature, a paint film degree of hardness, throwing power, glossiness, and image clarity, and its manufacture approach are offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] For 10 - 80 mgKOH/g-R and a hydroxyl value, 5000-100000, and the acid number are [the above mentioned technical problem / 30 - 120mgKOH/g-R and glass transition temperature] acrylic resin for coatings the weight average molecular weight of whose it is a copolymer from a 1. (meta) acrylic ester monomer (1), alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid (2) hydroxyl-group content partial saturation monomer (3), the monomer (4) guided from acrylamide (meta), and other partial saturation monomers (5), and is -30-100 degrees C. And 2. (meta) acrylic ester monomer (1), alpha, beta-unsaturated carboxylic acid (2), A hydroxyl-group content partial saturation monomer (3), the monomer guided from

acrylamide (meta) (4), The manufacture approach of the acrylic resin for coatings which trickles and carries out the polymerization of the monomer mixture of the remainder after carrying out precuring of $1/20 - 16/20$ of monomer mixture in manufacturing the acrylic resin for coatings for the monomer mixture which consists of other partial saturation monomers (5) according to solution polymerization with a monomer dropping test. It can attain "Be alike."

[0006]

[The gestalt of invention implementation] In this invention with an acrylic ester (meta) monomer (1) A methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid tertiary butyl, acrylic-acid propyl, acrylic-acid cyclohexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid lauryl, acrylic-acid tricyclo DESHIRU, Acrylic-acid isobornyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, N-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid tertiary butyl, Methacrylic-acid propyl, cyclohexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid lauryl, methacrylic-acid tricyclo DESHIRU, methacrylic-acid isobornyl, etc. are mentioned, and these monomers may be used independently or you may use it as two or more kinds of mixture.

[0007] There are an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, etc. in alpha and beta-unsaturated carboxylic acid (2) used by this invention, and this monomer may be used independently or may be used as two or more kinds of mixture.

[0008] This monomer acts as a catalyst at the time of an acrylic resin constituent self-constructing a bridge or melamine constructing a bridge. Moreover, by neutralizing this monomer with organic amine compounds, such as triethylamine, N, and N-dimethylamino ethanol, it becomes possible about acrylic resin aqueous-ization or to form moisture powder, and it becomes possible to produce an anion electrodeposition paint.

[0009] When this monomer is used so that the acid number of an acrylic resin constituent may serve as $10 - 80 \text{ mgKOH/g-R}$, the hardenability of a constituent, adhesion, and storage stability improve more. Less than 10 mgKOH/g-R of the acid number is [the hardenability of a coating] insufficient, and when producing an anion electrodeposition paint, the dissolved water in fuel of a coating constituent and water-dispersion are inadequate, and it lifting-comes to be easy of precipitate, condensation, etc. If the acid number exceeds 80 mgKOH/g-R , the adhesion of a paint film will get worse and the storage stability of a coating will worsen.

[0010] To the hydroxyl-group content partial saturation monomer (3) used by this invention, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic-acid 4-hydroxy butyl, Polyethylene-glycol monoacrylate, polypropylene-glycol monoacrylate, Polytetramethylene glycol monoacrylate, polyethylene-glycol polytetramethylene glycol monoacrylate, Polypropylene-glycol polytetramethylene glycol monoacrylate, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl methacrylate, Methacrylic-acid 4-hydroxy butyl, polyethylene glycol monomethacrylate, Polypropylene glycol monomethacrylate, polytetramethylene glycol mono-methacrylate, There are polyethylene-glycol polytetramethylene glycol mono-methacrylate, polypropylene-glycol polytetramethylene glycol mono-methacrylate, etc., and this monomer may be used independently or may be used as two or more kinds of mixture. moreover -- This monomer serves as a point constructing a bridge, in case an acrylic resin constituent constructs [self-] a bridge or constructs [melamine-] a bridge.

[0011] When this monomer is used so that the hydroxyl value of an acrylic resin constituent may serve as $30 - 120 \text{ mgKOH/g-R}$, the hardenability of a constituent, adhesion, and storage stability improve more. A hydroxyl value worsens [the hardenability of a coating and the adhesion of a paint film] and is not desirable in less than 30 mgKOH/g-R . If a hydroxyl value exceeds 120 mgKOH/g-R , a paint film will become weak and adhesion will get worse. Moreover, the storage stability of a coating worsens.

[0012] To the monomer (4) guided from the acrylamide used by this invention (meta), acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, diacetone acrylamide, N-methylol acrylamide, N-methoxymethyl acrylamide, N-ethoxy methylacrylamide, N-propyloxy methylacrylamide, N-n-butoxy methylacrylamide, N-tertiary butoxy methylacrylamide, methacrylamide, N and N-dimethyl methacrylamide, die acetone methacrylamide, N-methylol methacrylamide, N-methoxymethyl methacrylamide, N-ethoxy methyl methacrylamide, N-propyl oxymethyl methacrylamide, There are N-n-butoxy methyl methacrylamide, N-tertiary butoxy methyl methacrylamide, etc., and this

monomer may be used independently or may be used as two or more kinds of mixture.

[0013] (Meta) When the monomer (4) guided from acrylamide is a monomer chosen from methoxymethyl acrylamide, methoxymethyl methacrylamide, butoxy methylacrylamide, and butoxy methyl methacrylamide, the hardenability of an acrylic resin constituent improves more.

[0014] It is desirable to use this monomer two to 20% of the weight in an acrylic resin constituent in this invention. At less than 2 % of the weight, hardenability worsens and solvent resistance, a water resisting property, etc. worsen. If 20 % of the weight is exceeded, a paint film will become weak and adhesion will get worse. Moreover, the storage stability of a coating also worsens.

[0015] There is a partial saturation monomer which has hydrolysis nature silyl radicals, such as a partial saturation monomer, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, etc. which have the amino group and amide groups, such as amino-group content partial saturation monomers, such as partial saturation monomer [of epoxy group content of carboxylic-acid vinyl monomers, such as vinyl acetate, styrene, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate 3,4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate, etc.], N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, and N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, among the partial saturation monomers (5) of others which are used by this invention. This monomer may be used independently or may be used as two or more kinds of mixture.

[0016] As for this monomer, it is desirable to be used in 0 - 30% of the weight of the range. When the amount used exceeds 30 % of the weight, the storage stability of an acrylic resin constituent and a coating may worsen, and paint film engine performance, such as chemical resistance, a water resisting property, and weatherability, may get worse.

[0017] When this monomer is styrene, in case it is used as an anion electrodeposition paint, the gloss of a paint film, leveling nature, etc. improve and are desirable.

[0018] The acrylic resin for coatings of this invention An acrylic ester (meta) monomer (1), An alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid (2) hydroxyl-group content partial saturation monomer (3), 100% of the weight of monomer mixture is faced manufacturing by solution polymerization in the sum total which consists of the monomer (4) and the other partial saturation monomers (5) which are guided from acrylamide. (Meta) After carrying out precuring of 1 / 20 - 16/20 of monomer mixture, it is prepared by carrying out the dropping polymerization of the monomer mixture of the remainder. If an example is given, to a polymerization tank Namely, aromatic series system organic solvents, such as toluene and a xylene, Acetic-ester solvents, such as ethyl acetate and butyl acetate, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone, isopropyl alcohol, Alcohols, such as n-butyl alcohol and isobutyl alcohol, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Organic solvents, such as glycol ether system solvents, such as propylene glycol mono-n-butyl ether and propylene glycol mono-t-butyl ether, are prepared. 1 / 20 - 16/20 of monomer mixture are taught to coincidence. At the polymerization temperature of 30-150 degrees C 1/20- of monomer mixture -- 16/20 and alpha, azo system polymerization initiators, such as alpha'-azobisisobutyronitril, -- A benzoyl peroxide, tert-butyl peroxide 2-ethylhexanoate, A polymerization is carried out until organic peroxide, such as t-butyl peroxybenzoate, is dropped in a polymerization tank and the conversion of the supplied monomer mixture reaches to 5 - 100%, and it is produced by subsequently dropping the monomer mixture of the remainder, and the mixture of said polymerization initiator. In order to raise conversion if needed, after all monomer mixture is dropped, it is effective to add a polymerization initiator gradually.

[0019] When the amount of the monomer mixture by which precuring is carried out is less than 1/20, the hardenability of a coating runs short. Moreover, when it applies to an anion electrodeposition paint, the effectiveness expected from throwing power does not show up. the case where the amount of the monomer mixture by which precuring is carried out exceeds 16/20 -- the exoergic control at the time of a polymerization -- carrying out -- ***** -- it is not industrial. Moreover, when the hardenability of a coating runs short and it applies to an anion electrodeposition paint like the case where 1/20 is exceeded, the effectiveness expected from throwing power does not show up.

[0020] As for the acrylic resin for coatings, weight average molecular weight (Mw) becomes what

was more excellent in many engine performance, such as the hardenability of a coating, and the adhesion of a paint film, when 5000-100000, and glass transition temperature (Tg) were -30-100 degrees C. The hardenability of a coating has bad Mw at less than 5000, and paint film engine performance, such as chemical resistance, a water resisting property, and weatherability, gets worse. If Mw exceeds 100000, coating viscosity becomes high, paint workability gets worse, and since coating solid content falls, coating efficiency will worsen.

[0021] Since stickiness arises in a paint film and paint film engine performance, such as gasoline-proof nature, also gets worse, Tg is not desirable less than [-30 degree C]. Tg becomes [a paint film] weak above 100 degrees C and is not desirable. Moreover, like the case where Mw is too large, coating viscosity becomes high, paint workability gets worse, and since coating solid content falls, coating efficiency worsens.

[0022] Furthermore, when Mw of the monomer mixture by which precuring was carried out is 1 / 4 - 8/4 of Mw which carried out the dropping polymerization of the monomer mixture of the remainder, in the hardenability of a coating, adhesion, solvent resistance, and an anion electrodeposition paint, throwing power improves further. [of acrylic resin]

[0023] When this Mw is less than 1/4, the adhesion of a paint film worsens and a water resisting property and chemical resistance get worse. When Mw exceeds 8/4, the storage stability of a coating gets worse.

[0024] An example explains this invention to a detail further below. In addition, each evaluation in an example performs trial and evaluation by the following approach.

[0025] 1. Pencil Degree of Hardness (Based on JIS K 5400)

(1) For plastic coatings ... B-2H are considered as success.

(2) For griddles (bonderized steel sheet iron) ... ** For top (3) anion electrodeposition paints ... More than 4H is considered as success.

2. Fix the following in advance of measurement and evaluation whenever [gel molar fraction and solvent swell].

[0026] Each coating was painted so that film thickness might be set to 30 micrometers to a polypropylene plate (PP), and the forced drying was performed for 30 minutes at 80 degrees C. After cooling to a room temperature, the paint film was removed from PP (this weight is set to A), and it was immersed into the toluene of an excessive amount, and shook at 30 degrees C for 24 hours. The paint film pulled up 24 hours after and out of toluene is moved into the well-closed container which has measured tare immediately, and weight is measured. (This weight is set to B)

Subsequently, the paint film containing toluene is moved to another container which has measured tare, and it dries by the vacuum dryer (40 degrees C of conditions, 5mmHG) for 12 hours. Weight after desiccation is set to C. A gel molar fraction is the following formula 1, and whenever [solvent swell] is computed by the following formula 2.

[Equation 1]

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{C}{A} \times 100 \quad \text{式1}$$

[Equation 2]

$$\text{溶剤膨潤度} = \frac{(B-C) / 0.87 + C / 1.1}{C / 1.1} \quad \text{式2}$$

The gel molar fraction is excellent in hardenability, so that a numeric value is high, whenever [solvent swell] has so high that a numeric value is small crosslinking density, and hardenability is excellent. A gel molar fraction considers 80% or more as success, and whenever [solvent swell] considers 5.0 or less as success.

[0027] 3. Adhesion (Based on JIS K 5400)

(1) The coating for plastics was painted so that film thickness might be set to 30 micrometers to

the ABS plate made into clarification by isopropyl alcohol, and it carried out the forced drying for 30 minutes at 80 degrees C. It cools to a room temperature, and a cross cut adhesion test is performed and adhesion is evaluated.

(2) Using the coating of the example for anion electrodeposition paints, and the example of a comparison, anion electropainting was performed to the alumite plate of 10 micrometers of coat thickness produced with the conventional method at paint electrical-potential-difference 160V and 22 degrees C of electrodeposited solution temperature, and the forced drying was performed to it for 20 minutes at 140 degrees C. In addition, the resistance welding time at the time of electropainting was adjusted so that the film thickness after a forced drying might be set to 10 micrometers. It cools to a room temperature and a cross cut adhesion test estimates adhesion. The number of the squares which the several/squares which remained after the trial cut shows a result, and it excels in adhesion, so that the number of molecules is large. 100/100 is considered as success.

[0028] 4. The solvent-resistance coating was painted so that film thickness might be set to 30 micrometers to the ABS plate made into clarification by isopropyl alcohol, and it carried out the forced drying for 30 minutes at 80 degrees C. It cooled to the room temperature and the count until it performs a rubbing trial with isopropyl alcohol and toluene and a paint film is torn was evaluated. It excels in solvent resistance, so that a count is large (numeric value). 50 times or more are considered as success.

[0029] 5. A throwing power anion electrodeposition paint and the throwing power (attached surroundings nature) in paint were evaluated as follows. An anion electrodeposition paint is 3L Paid to 30cm long, 10cm wide, and the container made from an acrylic with a height of 15cm, and solution temperature is adjusted at 22 degrees C. The alumite plate (1mm in quality-of-the-material JAS A-6063, 15cm long, 5cm wide, and thickness, 10 micrometers of coat thickness, silver) produced with the conventional method is immersed to 8cm into coating liquid in a lengthwise direction, by making this into an anode plate, it is immersed into coating liquid so that a pole ratio may become 2/1 about SUS304 plate at a counter electrode, and an electrical potential difference is impressed among two poles. 160V and the resistance welding time should be burned and rinsing should be burned [electropainting conditions / 22 degrees C of electrodeposited solution temperature, and stirring / nothing and a paint electrical potential difference / for 3 minutes (pressure-up 30 seconds)] with ion exchange water (22 degrees C) for front concordance time amount 30 seconds for 3 minutes for liquid end 1 minute after electropainting termination for back concordance time amount 1 minute -- the last liquid end 3 minutes -- it can be burned -- it considers as for 20 minutes at 150 degrees C. The distance between electrodes was performed on this condition, electropainting was performed by 5cm and 25cm, and the effect of the ***** distance between electrodes was evaluated to the homogeneity of film thickness. Throwing power was computed by the following formula 3.

[0030]

[Equation 3]

$$\text{スローイングパワー (\%)} = \frac{\text{極間 25 cm での塗膜厚}}{\text{極間 5 cm での塗膜厚}} \times 100 \quad \text{式 3}$$

Film thickness cannot be easily influenced of the distance between electrodes, and is excellent in the thickness homogeneity in anion electropainting, so that the numeric value of throwing power is large. Throwing power (%) considers 85% or more as success.

[0031] 6. Using the weight-average-molecular-weight gel permeation chromatograph (GPC) (TOSOH HLC- 8020) of acrylic resin, use standard polystyrene as a molecular-weight standard, and measure the molecular weight of polystyrene conversion.

[0032] 7. The acid number JIS of acrylic resin K It measures according to 5400.

[0033] 8. Compute a hydroxyl value hydroxyl value by the degree type 4.

[0034]

[Equation 4]

共重合体中の水酸基含有単量体の重量分率 $\times 100 \times 561$

水酸基価

式 4

共重合体中の水酸基含有単量体の 1 等量あたりの分子量

[0035]

[Example]

A temperature up is carried out to 88 degrees C, teaching and stirring xylene 229.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 64.8g in example 1 stirring equipment, a thermometer, a capacitor, and the 2L4 opening flask equipped with the monomer feed pump.

[0036] a methyl methacrylate -- 237.0 -- g -- n-butyl methacrylate -- 120.6 -- g -- an acrylic acid -- n - butyl -- 88.2 -- g -- a methacrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 97.2 -- g -- N - butoxy ones -- methylacrylamide -- 30.0 -- g -- an acrylic acid -- 27.0 -- g -- propylene glycol monomethyl ether -- 30.0 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 9.0 -- g -- alpha -- alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 6.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this 1/2 amount (322.5g) -- the inside of a flask -- 1 hour -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out .

Then, the remainder (322.5g) of a mixed solution is sent in a flask in 2 hours, and a polymerization is performed. A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, xylene 55.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 40.8g are supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 46.4 degrees C in 55.9% of solid content, viscosity Z4, acid-number 34.5 mgKOH/g-R, hydroxyl value 69.9 mgKOH/g-R, weight-average-molecular-weight 29,000, and glass transition temperature. Moreover, the weight average molecular weight of the precuring section was 16,000. After carrying out 1PHR addition of SCAT.No.4684 (Sankyo Organic catalyst) with the effective dose at this resin and mixing to homogeneity, the xylene was added, and it adjusted so that the viscosity of Ford cup #4 might become 15 seconds, and considered as the coating for a trial. (Coating 1)

Moreover, to this resin, MX-40 (melamine resin of Sanwa Chemical, Inc.) was added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 80/20, and further, after carrying out 1PHR addition of SCAT.No.4684 and mixing to homogeneity, the xylene was added, it adjusted so that the viscosity of Ford cup #4 might become 15 seconds, and it considered as the coating for a trial. (Coating 2)

[0037] It carried out like the example 1 except carrying out precuring of one fourth of the monomer mixed solutions of example 2 example 1. That is, a temperature up is carried out to 88 degrees C, teaching and stirring xylene 229.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 64.8g in stirring equipment, a thermometer, a capacitor, and the 2L4 opening flask equipped with the monomer feed pump. a methyl methacrylate -- 237.0 -- g -- n-butyl methacrylate -- 120.6 -- g -- an acrylic acid -- n - butyl -- 88.2 -- g -- a methacrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 97.2 -- g -- N - butoxy ones -- methylacrylamide -- 30.0 -- g -- an acrylic acid -- 27.0 -- g -- propylene glycol monomethyl ether -- 30.0 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 9.0 -- g -- alpha - alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 6.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this 1/4 amount (161.3g) -- the inside of a flask -- 1 hour -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out . Then, the remainder (483.7g) of a mixed solution is sent in a flask in 2 hours, and a polymerization is performed. A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, xylene 55.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 40.8g are supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 34.8 degrees C in 55.5% of solid content, viscosity Z4, acid-number 35.2 mgKOH/g-R, hydroxyl value 79.8 mgKOH/g-R, weight-average-molecular-weight 30,000, and glass transition temperature. Moreover, the weight average molecular weight of the precuring section was

10,000. After carrying out 1PHR addition of SCAT.No.4684 (Sankyo Organic catalyst) with the effective dose at this resin and mixing to homogeneity, the xylene was added, and it adjusted so that the viscosity of Ford cup #4 might become 15 seconds, and considered as the coating for a trial. (Coating 3)

Moreover, to this resin, MX-40 (melamine resin of Sanwa Chemical, Inc.) was added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 80/20, and further, after carrying out 1PHR addition of SCAT.No.4684 and mixing to homogeneity, the xylene was added, it adjusted so that the viscosity of Ford cup #4 might become 15 seconds, and it considered as the coating for a trial. (Coating 4)

[0038] A temperature up is carried out to 85 degrees C, teaching and stirring isopropyl alcohol 870.0g and butyl-cellosolve 230.0g to the same 5L polymerization equipment as example 3 example 1. a methyl methacrylate -- 920.0 -- g -- an ethyl acrylate -- 555.0 -- g -- 2-ethylhexyl acrylate -- 125.0 -- g -- styrene -- 250.0 -- g -- an acrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 412.5 -- g -- N - butoxy ones -- methylacrylamide -- 125.0 -- g -- an acrylic acid -- 112.5 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 25.0 -- g -- alpha -- alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 25.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this 1/2 amount (1275. zero g) -- the inside of a flask -- 1 hour -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out . Then, the remainder (1275. zero g) of a mixed solution is sent in a flask in 2.5 hours, and a polymerization is performed. A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, isopropyl alcohol 282.5g is supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 36.0 degrees C in 60.9% of solid content, viscosity Z6, acid-number 34.8 mgKOH/g-R, hydroxyl value 79.8 mgKOH/g-R, weight-average-molecular-weight 25,000, and glass transition temperature. Moreover, the weight average molecular weight of the precuring section was 13,000. To this resin, MX-40 were added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 70/30, triethylamine was added so that a neutralization index might become 60% (MEQ=37.2) further, and stirring mixing was fully performed until it became homogeneity. Subsequently, it added gradually, stirring ion exchange water so that solid content may become 10%, and the anion electrodeposition paint was obtained. (Coating 5)

[0039] In example 4 example 3, it carried out like the example 3 except carrying out precuring of one fifth of monomer mixed solutions. That is, a temperature up is carried out to 85 degrees C, teaching and stirring isopropyl alcohol 870.0g and butyl-cellosolve 230.0g to the same 5L polymerization equipment as an example 1. a methyl methacrylate -- 920.0 -- g -- an ethyl acrylate -- 555.0 -- g -- 2-ethylhexyl acrylate -- 125.0 -- g -- styrene -- 250.0 -- g -- an acrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 412.5 -- g -- N - butoxy one -- methylacrylamide -- 125.0 -- g -- an acrylic acid -- 112.5 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 25.0 -- g -- alpha -- alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 25.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this 1/5 amount (510.0g) -- the inside of a flask -- 1 hour -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out . Then, the remainder (2040. zero g) of a mixed solution is sent in a flask in 2.5 hours, and a polymerization is performed. A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, isopropyl alcohol 282.5g is supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 36.0 degrees C in 60.7% of solid content, viscosity Z6, acid-number 34.5 mgKOH/g-R, hydroxyl value 79.8 mgKOH/g-R, and weight-average-molecular-weight 27,000 glass transition temperature. Moreover, the weight average molecular weight of the precuring section was 12,000. To this resin, MX-40 were added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 70/30, triethylamine was added so that a neutralization index might become 60% (MEQ=37.2) further, and stirring mixing was fully performed until it became homogeneity. Subsequently, it added gradually, stirring ion exchange water so that solid content may become 10%, and the anion electrodeposition paint was obtained. (Coating 6)

[0040] Precuring was not carried out in example of comparison 1 example 1. That is, a temperature up is carried out to 88 degrees C, teaching and stirring xylene 229.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 64.8g in stirring equipment, a thermometer, a capacitor, and the 2L4 opening flask equipped with the monomer feed pump. a methyl methacrylate -- 186.0 -- g -- n-butyl methacrylate -- 120.6 -- g -- an acrylic acid -- n - butyl -- 88.2 -- g -- a methacrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 97.2 -- g -- N - butoxy one -- methylacrylamide -- 30.0 -- g -- an acrylic acid -- 78.0 -- g -- propylene glycol monomethyl ether -- 30.0 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 9.0 -- g -- alpha -- alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 6.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this mixed solution -- the inside of a flask -- 3 hours -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out . A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 0.6g, and propylene-glycol-monomethyl-ether 18.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, xylene 55.2g and propylene-glycol-monomethyl-ether 40.8g are supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 46.4 degrees C in 55.4% of solid content, viscosity Z4, acid-number 101.3 mgKOH/g-R, hydroxyl value 69.9 mgKOH/g-R, weight-average-molecular-weight 25,000, and glass transition temperature. To this resin, MX-40 (melamine resin of Sanwa Chemical, Inc.) was added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 80/20, and further, after carrying out 1PHR addition of SCAT.No.4684 and mixing to homogeneity, the xylene was added, it adjusted so that the viscosity of Ford cup #4 might become 15 seconds, and it considered as the coating for a trial. (Coating 7)

[0041] Precuring was not carried out in example of comparison 2 example 3. That is, a temperature up is carried out to 85 degrees C, teaching and stirring isopropyl alcohol 870.0g and butyl-cellosolve 230.0g to the same 5L polymerization equipment as an example 1. a methyl methacrylate -- 945.0 -- g -- an ethyl acrylate -- 555.0 -- g -- 2-ethylhexyl acrylate -- 125.0 -- g -- styrene -- 250.0 -- g -- an acrylic acid -- two - hydroxyethyl -- 412.5 -- g -- N - butoxy one -- methylacrylamide -- 125.0 -- g -- an acrylic acid -- 25.0 -- g -- n - dodecyl mercaptan -- 25.0 -- g -- alpha -- alpha -- ' - azobisisobutyronitril -- 25.0 -- g -- a mixed solution -- producing -- this mixed solution -- the inside of a flask -- 3.5 hours -- sending the liquid -- a polymerization -- carrying out . A polymerization is performed for 30 minutes and, subsequently alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added. The 30-minute back is added to a pan and alpha, alpha'-azobisisobutyronitril 2.5g, and butyl-cellosolve 75.0g are added 1 hour after. After continuing a polymerization for 1 hour, isopropyl alcohol 282.5g is supplied, it cools to a room temperature, and a polymerization is ended. The obtained acrylic resin was 46.4 degrees C in 60.4% of solid content, viscosity Z6, acid-number 8.0 mgKOH/g-R, hydroxyl value 69.9 mgKOH/g-R, weight-average-molecular-weight 23,000, and glass transition temperature. To this resin, MX-40 were added so that the solid content / MX-40 of acrylic resin might become 70/30, triethylamine was added so that a neutralization index might become 60% (MEQ=37.2) further, and stirring mixing was fully performed until it became homogeneity. Subsequently, it added gradually, stirring ion exchange water so that solid content may become 10%, and the anion electrodeposition paint was obtained. (Coating 8)

[0042] In example of comparison 3 example 1, 85% of the mixed solution (548.3g) of monomer mixture, a polymerization initiator, and a chain transfer agent was sent in the flask in 1 hour, and the polymerization was performed. Then, although 15% (96.7g) of remainders of said mixed solution tended to be sent in the flask in 2 hours and it was going to continue the polymerization, generation of heat became large unusually during liquid sending of the mixed liquor of the remainder, and continuation of a polymerization became difficult. It examined about the obtained coatings 1-8. A result is shown in Table 1. It turns out that the acrylic resin for coatings (coatings 1-6) with which are satisfied of the characteristic value and the manufacture approach which were specified by this invention from the data of Table 1 begins cold cure nature, and it excels in many engine performance as a coating.

[0043]

[Table 1]

試料 試験項目	1	2	3	4	5	6	7	8
鉛筆硬度	H	2H	F	H	5H	4H	B	3H
ゲル分率	90	85	85	83	—	—	72	—
溶剤膨潤度	2.8	3.2	4.5	4.8	—	—	6.8	—
密着性(分岐)	100	100	100	100	100	100	80	100
イソプロピルアルコール	>100	70	80	70	—	—	15	—
トルエン	>100	85	80	80	—	—	10	—
スロインダバラー	—	—	—	—	98	95	—	78

[0044]

[Effect of the Invention] As mentioned above, low-temperature baking is possible for the acrylic resin for coatings which becomes this invention at a 1 liquid type, and its engine performance, such as adhesion, chemical resistance, a paint film degree of hardness, and cross-linking, improves.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130338

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 220/10

C 0 8 F 220/10

2/04

2/04

212/08

212/08

220/04

220/04

220/20

220/20

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-289573

(22) 出願日

平成8年(1996)10月31日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小林 宏之

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会

社千葉工場内

(72) 発明者 小山内 良隆

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会

社千葉工場内

(72) 発明者 影石 一二

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会

社千葉工場内

(54) 【発明の名称】 塗料用アクリル樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一液型で低温焼き付けを可能とし、密着性、耐薬品性、塗膜硬度、架橋性等の諸性能の向上した塗料用アクリル樹脂の提供、アニオン電着塗料に適用したときの、低温焼き付け性、塗膜硬度、スローイングパワー、光沢性、鮮映性の優れた塗料用アクリル樹脂およびその製造方法の提供。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸エステル単量体を含む特定の単量体混合物の共重合体で重量平均分子量、酸価、水酸基価、ガラス転移温度を特定範囲とした塗料用アクリル樹脂、(メタ) アクリル酸エステル単量体を含む特定の単量体混合物の特定量を予備重合した後に残部の単量体混合物を滴下して重合する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸エステル単量体

(1)、 α 、 β -不飽和カルボン酸(2)、水酸基含有不飽和単量体(3)、(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)、その他の不飽和単量体(5)からの共重合体で、その重量平均分子量が5000~100000、酸価が10~80mg KOH/g-R、水酸基価が30~120mg KOH/g-R、ガラス転移温度が-30~100℃である塗料用アクリル樹脂。

【請求項2】 (メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)がメトキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミドから選択される単量体である請求項1に記載の塗料用アクリル樹脂。

【請求項3】 その他の不飽和単量体(5)がスチレンである請求項1または2に記載の塗料用アクリル樹脂。

【請求項4】 (メタ)アクリル酸エステル単量体

(1)、 α 、 β -不飽和カルボン酸(2)、水酸基含有不飽和単量体(3)、(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)、その他の不飽和単量体(5)からなる合計で100重量%の単量体混合物をモノマー滴下法で溶液重合により塗料用アクリル樹脂を製造するに当たり、単量体混合物の1/20~16/20を予備重合した後、残部の単量体混合物を滴下して重合することを特徴とする塗料用アクリル樹脂の製造方法。

【請求項5】 単量体混合物の1/20~16/20を予備重合させたアクリル樹脂の重量平均分子量が、残部の単量体混合物を滴下して重合したアクリル樹脂の重量平均分子量の1/4~8/4である請求項4に記載の塗料用アクリル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラスチック、金属、モルタル等に塗装される塗料用のアクリル樹脂およびその製造方法に関するものである。詳細には、一液自己架橋型の塗料樹脂として、あるいは、メラミン樹脂、硬化触媒などを配合して一液メラミン硬化型の塗料樹脂として使用される塗料用アクリル樹脂およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から自己架橋型、メラミン硬化型の塗料用アクリル樹脂は知られており、一般に溶液重合し調整されている。従来、塗料用アクリル樹脂は、重合槽に仕込まれた有機溶剤中に、モノマー滴下槽に仕込まれた単量体混合物と重合開始剤の混合物を等速滴下することにより重合されている。この際、重合温度は30~150℃であり、また、必要に応じて、重合率を高めるために、重合開始剤を後添加している。従来技術の延長上にある塗料にはこれで十分であり、何らの支障なく適用できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、塗料に求められる品質はどんどん厳しく、どんどん高くなっており、このままでは現状に十分対処できなくなっている。例えば、低温一液硬化型塗料を作製する場合、また、アニオン電着塗料のスローイングパワーを向上させるような場合には、従来の製造技術では対応できなくなっている。

【0004】本発明は、特定の組成からなる塗料用アクリル樹脂を特定の重合方法で製造することにより、一液型で低温焼き付けを可能にし、あるいは、メラミン樹脂などを配合して同様に一液型で低温焼き付けを可能にし、密着性、耐薬品性、塗膜硬度、架橋性など数々の性能に優れた塗料用アクリル樹脂を提供し、さらには、アニオン電着塗料に適用した場合には、低温焼き付け性、塗膜硬度、スローイングパワー、光沢性、鮮映性の向上に著しい効果のある塗料用アクリル樹脂およびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記した課題は、

1. (メタ)アクリル酸エステル単量体(1)、 α 、 β -不飽和カルボン酸(2)、水酸基含有不飽和単量体(3)、(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)、その他の不飽和単量体(5)からの共重合体で、その重量平均分子量が5000~100000、酸価が10~80mg KOH/g-R、水酸基価が30~120mg KOH/g-R、ガラス転移温度が-30~100℃である塗料用アクリル樹脂。および
2. (メタ)アクリル酸エステル単量体(1)、 α 、 β -不飽和カルボン酸(2)、水酸基含有不飽和単量体(3)、(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)、その他の不飽和単量体(5)からなる単量体混合物をモノマー滴下法で溶液重合により塗料用アクリル樹脂を製造するに当たり、単量体混合物の1/20~16/20を予備重合した後、残部の単量体混合物を滴下して重合する塗料用アクリル樹脂の製造方法。によって達成することができる。

【0006】

【発明実施の形態】本発明において、(メタ)アクリル酸エステル単量体(1)とは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリシクロデシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル

酸イソボルニル等が挙げられ、これらの単量体を単独で使用しても、2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0007】本発明で使用される α 、 β -不飽和カルボン酸(2)にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等があり、該単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0008】該単量体は、アクリル樹脂組成物が自己架橋またはメラミン架橋する際の触媒として作用する。また、該単量体をトリエチルアミン、N、N-ジメチルアミノエタノール等の有機アミン化合物で中和することにより、アクリル樹脂を水溶化または水分散化することが可能となり、アニオン電着塗料を作製することが可能となる。

【0009】アクリル樹脂組成物の酸価が10~80mg KOH/g-Rとなるように該単量体を使用するとき、組成物の硬化性、密着性、貯蔵安定性がより向上する。酸価が10mg KOH/g-R未満では、塗料の硬化性が不十分であり、またアニオン電着塗料を作製するには塗料組成物の水溶解性、水分散性が不十分で沈殿、凝集等を起こしやすくなる。酸価が80mg KOH/g-Rを越えると、塗膜の密着性が悪化し、また塗料の貯蔵安定性が悪くなる。

【0010】本発明で使用される水酸基含有不飽和単量体(3)にはアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート等があり、該単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物として使用してもよい。また、該単量体はアクリル樹脂組成物が自己架橋またはメラミン架橋する際に、架橋点となる。

【0011】アクリル樹脂組成物の水酸基価が30~120mg KOH/g-Rとなるように該単量体を使用するとき、組成物の硬化性、密着性、貯蔵安定性がより向上する。水酸基価が30mg KOH/g-R未満では、塗料の硬化性、塗膜の密着性が悪くなり好ましくない。水酸基価が120mg KOH/g-Rを越えると、塗膜が脆くなり、密着性が悪化する。また、塗料の貯蔵

安定性が悪くなる。

【0012】本発明で使用される(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)にはアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルオキシメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ターシャリーブトキシメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルメタクリルアミド、N-プロピルオキシメチルメタクリルアミド、N-n-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ターシャリーブトキシメチルメタクリルアミドなどがあり、該単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0013】(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)がメトキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミドから選択される単量体であるとき、アクリル樹脂組成物の硬化性がより向上する。

【0014】本発明では該単量体はアクリル樹脂組成物中で2~20重量%使用するのが好ましい。2重量%未満では、硬化性が悪くなり、耐溶剤性、耐水性などが悪くなる。20重量%を越えると、塗膜が脆くなり、密着性が悪化する。また、塗料の貯蔵安定性も悪くなる。

【0015】本発明で使用されるその他の不飽和単量体(5)には、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル単量体、スチレン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等のエポキシ基含有の不飽和単量体、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアミノ基とアミド基を有する不飽和単量体、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有する不飽和単量体等がある。該単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0016】該単量体は0~30重量%の範囲で使用されるのが好ましい。使用量が30重量%を越えると、アクリル樹脂組成物、塗料の貯蔵安定性が悪くなることあり、また、耐薬品性、耐水性、耐候性等の塗膜性能が悪化することがある。

【0017】該単量体がスチレンであるとき、アニオン電着塗料として使用する際、塗膜の光沢、レベリング性等が向上し好ましい。

【0018】本発明の塗料用アクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸エステル単量体(1)、 α 、 β -不飽和カル

ボン酸(2)、水酸基含有不飽和単量体(3)、(メタ)アクリルアミドから誘導される単量体(4)、その他の不飽和単量体(5)からなる合計で100重量%の単量体混合物を溶液重合で製造するに際し、単量体混合物の1/20~16/20を予備重合した後、残部の単量体混合物を滴下重合することにより調製される。すなわち、一例を挙げれば、重合槽にトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤等の有機溶剤を仕込み、同時に単量体混合物の1/20~16/20を仕込み、30~150℃の重合温度で、単量体混合物の1/20~16/20と、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物を重合槽内に滴下し、供給された単量体混合物の重合率が5~100%に達するまで重合し、次いで残部の単量体混合物と前記重合開始剤の混合物を滴下することにより作製される。必要に応じ、重合率を高めるために、全ての単量体混合物が滴下されてから、漸次重合開始剤を添加することが有効である。

【0019】予備重合される単量体混合物の量が1/20未満の場合には、塗料の硬化性が不足する。また、アニオン電着塗料に適用した場合には、スローイングパワーに期待される効果が出ない。予備重合される単量体混合物の量が16/20を越える場合には、重合時の発熱制御がしずらく工業的でない。また、1/20を越える場合と同様に、塗料の硬化性が不足し、アニオン電着塗料に適用した場合には、スローイングパワーに期待される効果が出ない。

【0020】塗料用アクリル樹脂は重量平均分子量(Mw)が5000~100000、ガラス転移温度(Tg)が-30~100℃であるとき、塗料の硬化性、塗膜の密着性等の諸性能がより優れたものとなる。Mwが5000未満では、塗料の硬化性が悪く、また、耐薬品性、耐水性、耐候性等の塗膜性能が悪化する。Mwが100000を越えると、塗料粘度が高くなり塗装作業性が悪化し、塗料固形分が下がることから塗装効率が悪くなる。

【0021】Tgが-30℃以下では、塗膜にべたつきが生じ、耐ガソリン性等の塗膜性能も悪化するので好ましくない。Tgが100℃以上では、塗膜が脆くなり好ましくない。また、Mwが大きすぎる場合と同様に、塗料粘度が高くなり塗装作業性が悪化し、塗料固形分が下がることから塗装効率が悪くなる。

【0022】さらに、予備重合された単量体混合物のMwが残部の単量体混合物を滴下重合したアクリル樹脂のMwの1/4~8/4であるとき、塗料の硬化性、密着性、耐溶剤性、アニオン電着塗料ではスローイングパワーがより一層向上する。

【0023】このMwが1/4未満の場合には、塗膜の密着性が悪くなり、また、耐水性、耐薬品性が悪化する。Mwが8/4を越える場合には、塗料の貯蔵安定性が悪化する。

【0024】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の各評価は、次の方法により試験、評価を行う。

【0025】1. 鉛筆硬度(JIS K 5400に準拠)

- (1) プラスチック塗料用 . . . B~2Hを合格とする。
- (2) 鉄板(ボンデ鋼板)用 . . . 同上
- (3) アニオン電着塗料用 . . . 4H以上を合格とする。

2. ゲル分率、溶剤膨潤度

測定、評価に先立ち下記を取り決める。

【0026】各塗料をポリプロピレン板(PP)に塗膜厚が30 μ mになるよう塗装し、80℃で30分間強制乾燥を行った。室温まで冷却した後、塗膜をPPから剥がし(この重量をAとする)、過剰量のトルエン中に浸漬し、30℃で24時間振とうした。24時間後、トルエン中から引き上げた塗膜を直ちに風袋を計量している密閉容器に移し、重量を測定する。(この重量をBとする)

次いで、トルエンを含有している塗膜を、風袋を計量している別の容器に移し、真空乾燥器(条件40℃、5mmHg)で12時間乾燥する。乾燥後の重量をCとする。ゲル分率は次の式1で、溶剤膨潤度は次の式2で算出する。

【数1】

$$\text{ゲル分率(\%)} = \frac{C}{A} \times 100 \quad \text{式1}$$

【数2】

$$\text{溶剤膨潤度} = \frac{(B-C)/0.87 + C/1.1}{C/1.1} \quad \text{式2}$$

ゲル分率は数値が高いほど硬化性に優れており、溶剤膨潤度は数値が小さいほど架橋密度が高く、硬化性が優れている。ゲル分率は80%以上を合格とし溶剤膨潤度は5.0以下を合格とする。

【0027】3. 密着性 (JIS K 5400に準拠)

(1) プラスチック用

塗料を、イソプロピルアルコールで清浄にしたABS板に塗膜厚が30μmになるよう塗装し、80℃で30分間強制乾燥した。室温に冷却し、密着性を基盤目試験を行い評価する。

(2) アニオン電着塗料用

実施例、比較例の塗料を用い、常法により作製した皮膜厚10μmのアルマイト板に、塗装電圧160V、電着液温22℃でアニオン電着塗装を行い、140℃で20分間強制乾燥を行った。なお、強制乾燥後の塗膜厚が10μmになるように、電着塗装時の通電時間を調整した。室温に冷却し、密着性を基盤目試験により評価する。結果は、試験後に残った基盤目の数/カットした基盤目の数で示し、分子の数が多いほど密着性に優れている。100/100を合格とする。

【0028】4. 耐溶剤性

塗料を、イソプロピルアルコールで清浄にしたABS板に塗膜厚が30μmになるように塗装し、80℃で30分間強制乾燥した。室温に冷却し、イソプロピルアルコ

ール、トルエンでラビング試験を行い塗膜が破れるまでの回数を評価した。回数が(数値)大きいほど耐溶剤性に優れている。50回以上を合格とする。

【0029】5. スローイングパワー

アニオン電着塗料、塗装でのスローイングパワー(付きまわり性)を以下のように評価した。縦30cm、横10cm、高さ15cmのアクリル製容器にアニオン電着塗料を3L入れ、液温を22℃に調節する。常法により作製したアルマイト板(材質JAS A-6063、縦15cm、横5cm、厚さ1mm、皮膜厚10μm、シルバー)を、塗料液中に縦方向に8cmまで浸漬し、これを陽極として、対極にはSUS304板を極比が2/1となるように塗料液中に浸漬して、両極間に電圧を印加する。電着塗装条件は、電着液温22℃、攪拌はなし、塗装電圧は160V、通電時間は3分(昇圧30秒)、前なじみ時間30秒、後なじみ時間1分、電着塗装終了後の液切り1分、水洗はイオン交換水(22℃)で3分、焼き付け前の液切り3分、焼き付けは150℃で20分間とする。この条件で、極間距離を5cmと25cmで電着塗装を行い、塗膜厚の均一性におよぼす極間距離の影響を評価した。スローイングパワーは次の式3で算出した。

【0030】

【数3】

極間25cmでの塗膜厚

$$\text{スローイングパワー}(\%) = \frac{\text{極間5cmでの塗膜厚}}{\text{極間25cmでの塗膜厚}} \times 100 \quad \text{式3}$$

極間5cmでの塗膜厚

スローイングパワーの数値が大きいほど、塗膜厚は極間距離の影響を受けにくく、アニオン電着塗装における膜厚均一性に優れている。スローイングパワー(%)が85%以上を合格とする。

【0031】6. アクリル樹脂の重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)(東ソー製HLC-8020)を用い、分子量スタンダードとして標準ポリスチレンを使用し、ポリスチレン換算の分

子量を測定する。

【0032】7. アクリル樹脂の酸価

JIS K 5400に従い測定する。

【0033】8. 水酸基価

水酸基価は次式4により算出する。

【0034】

【数4】

共重合体中の水酸基含有単量体の重量分率 $\times 100 \times 561$

$$\text{水酸基価} = \frac{\text{共重合体中の水酸基含有単量体の重量分率} \times 100 \times 561}{\text{共重合体中の水酸基含有単量体の1等量あたりの分子量}} \quad \text{式4}$$

共重合体中の水酸基含有単量体の1等量あたりの分子量

【0035】

【実施例】

実施例1

攪拌装置、温度計、コンデンサー、モノマー供給ポンプを備えた2L四つ口フラスコにキシレン229.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル64.8gを仕込み、攪拌しながら88℃に昇温する。

【0036】メタクリル酸メチル237.0g、メタクリル酸n-ブチル120.6g、アクリル酸n-ブチル

88.2g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル97.2g、N-ブトキシメチルアクリルアミド30.0g、アクリル酸27.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル30.0g、n-ドデシルメルカプタン9.0g、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル6.0gの混合溶液を作製し、この1/2量(322.5g)をフラスコ内に1時間で送液し重合を行う。続いて、混合溶液の残部(322.5g)をフラスコ内に2時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、 α , α

α'-アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。さらに30分後、1時間後にα, α'-アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。1時間重合を継続した後、キシレン55.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル40.8gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分55.9%、粘度Z4、酸価34.5mg KOH/g-R、水酸基価69.9mg KOH/g-R、重量平均分子量2.9万、ガラス転移温度46.4℃であった。また、予備重合部の重量平均分子量は、1.6万であった。この樹脂にSCAT. No. 4684（三共有機（株）の触媒）を有効量で1PHR添加し、均一に混合した後、キシレンを加え、フォードカップ#4での粘度が15秒になるように調整し、試験用の塗料とした。（塗料1）

また、この樹脂に、MX-40（三和ケミカル（株）のメラミン樹脂）をアクリル樹脂の固形分/MX-40が80/20になるよう添加し、さらに、SCAT. No. 4684を1PHR添加して、均一に混合した後、キシレンを加え、フォードカップ#4での粘度が15秒になるように調整し、試験用の塗料とした。（塗料2）

【0037】実施例2

実施例1のモノマー混合溶液の1/4を予備重合する以外は、実施例1と同様に実施した。すなわち、攪拌装置、温度計、コンデンサー、モノマー供給ポンプを備えた2L四つ口フラスコにキシレン229.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル64.8gを仕込み、攪拌しながら88℃に昇温する。メタクリル酸メチル237.0g、メタクリル酸n-ブチル120.6g、アクリル酸n-ブチル88.2g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル97.2g、N-ブトキシメチルアクリルアミド30.0g、アクリル酸27.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル30.0g、n-ドデシルメルカプタン9.0g、α, α'-アゾビスイソブチロニトリル6.0gの混合溶液を作製し、この1/4量（161.3g）をフラスコ内に1時間で送液し重合を行う。続いて、混合溶液の残部（483.7g）をフラスコ内に2時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、α, α'-アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。さらに30分後、1時間後にα, α'-アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。1時間重合を継続した後、キシレン55.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル40.8gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分55.5%、粘度Z4、酸価35.2mg KOH/g-R、水酸基価79.8mg KOH/g-R、重量平均分子量3.0万、ガラス転移温度34.8

℃であった。また、予備重合部の重量平均分子量は、1.0万であった。この樹脂にSCAT. No. 4684（三共有機（株）の触媒）を有効量で1PHR添加し、均一に混合した後、キシレンを加え、フォードカップ#4での粘度が15秒になるように調整し、試験用の塗料とした。（塗料3）

また、この樹脂に、MX-40（三和ケミカル（株）のメラミン樹脂）をアクリル樹脂の固形分/MX-40が80/20になるよう添加し、さらに、SCAT. No. 4684を1PHR添加して、均一に混合した後、キシレンを加え、フォードカップ#4での粘度が15秒になるように調整し、試験用の塗料とした。（塗料4）

【0038】実施例3

実施例1と同様の5L重合装置に、イソプロピルアルコール870.0g、ブチルセロソルブ230.0gを仕込み、攪拌しながら85℃に昇温する。メタクリル酸メチル920.0g、アクリル酸エチル555.0g、アクリル酸2-エチルヘキシル125.0g、スチレン250.0g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル412.5g、N-ブトキシメチルアクリルアミド125.0g、アクリル酸112.5g、n-ドデシルメルカプタン25.0g、α, α'-アゾビスイソブチロニトリル25.0gの混合溶液を作製し、この1/2量（1275.0g）をフラスコ内に1時間で送液し重合を行う。続いて、混合溶液の残部（1275.0g）をフラスコ内に2.5時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、α, α'-アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。さらに30分後、1時間後にα, α'-アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。1時間重合を継続した後、イソプロピルアルコール282.5gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分60.9%、粘度Z6、酸価34.8mg KOH/g-R、水酸基価79.8mg KOH/g-R、重量平均分子量2.5万、ガラス転移温度36.0℃であった。また、予備重合部の重量平均分子量は、1.3万であった。この樹脂に、MX-40をアクリル樹脂の固形分/MX-40が70/30になるように添加し、さらに中和率が60%（MEQ=37.2）になるようにトリエチルアミンを添加し、均一になるまで十分に攪拌混合を行った。次いで、イオン交換水を固形分が10%になるよう攪拌しながら徐々に添加し、アニオン電着塗料を得た。（塗料5）

【0039】実施例4

実施例3において、モノマー混合溶液の1/5を予備重合する以外は、実施例3と同様に実施した。すなわち、実施例1と同様の5L重合装置に、イソプロピルアルコール870.0g、ブチルセロソルブ230.0gを仕込み、攪拌しながら85℃に昇温する。メタクリル酸メチル920.0g、アクリル酸エチル555.0g、ア

クリル酸2-エチルヘキシル125.0g、スチレン250.0g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル412.5g、N-ブトキシメチルアクリルアミド125.0g、アクリル酸112.5g、n-ドデシルメルカプタン25.0g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル25.0gの混合溶液を作製し、この1/5量(510.0g)をフラスコ内に1時間で送液し重合を行う。続いて、混合溶液の残部(2040.0g)をフラスコ内に2.5時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。さらに30分後、1時間後に α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。1時間重合を継続した後、イソプロピルアルコール282.5gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分60.7%、粘度Z6、酸価34.5mg KOH/g-R、水酸基価79.8mg KOH/g-R、重量平均分子量2.7万ガラス転移温度36.0℃であった。また、予備重合部の重量平均分子量は、1.2万であった。この樹脂に、MX-40をアクリル樹脂の固形分/MX-40が70/30になるように添加し、さらに中和率が60% (MEQ=37.2)になるようにトリエチルアミンを添加し、均一になるまで十分に攪拌混合を行った。次いで、イオン交換水を固形分が10%になるよう攪拌しながら徐々に添加し、アニオン電着塗料を得た。(塗料6)

【0040】比較例1

実施例1において、予備重合を実施しなかった。すなわち、攪拌装置、温度計、コンデンサー、モノマー供給ポンプを備えた2L四つ口フラスコにキシレン229.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル64.8gを仕込み、攪拌しながら88℃に昇温する。メタクリル酸メチル186.0g、メタクリル酸n-ブチル120.6g、アクリル酸n-ブチル88.2g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル97.2g、N-ブトキシメチルアクリルアミド30.0g、アクリル酸78.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル30.0g、n-ドデシルメルカプタン9.0g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル6.0gの混合溶液を作製し、この混合溶液をフラスコ内に3時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。さらに30分後、1時間後に α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.0gを添加する。1時間重合を継続した後、キシレン55.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテル40.8gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分55.4%、粘度Z4、酸価101.3mg KOH/g-R、水酸基価6

9.9mg KOH/g-R、重量平均分子量2.5万、ガラス転移温度46.4℃であった。この樹脂に、MX-40(三和ケミカル(株)のメラミン樹脂)をアクリル樹脂の固形分/MX-40が80/20になるよう添加し、さらに、SCAT.No.4684を1PHR添加して、均一に混合した後、キシレンを加え、フォードカップ#4での粘度が15秒になるように調整し、試験用の塗料とした。(塗料7)

【0041】比較例2

実施例3において、予備重合を実施しなかった。すなわち、実施例1と同様の5L重合装置に、イソプロピルアルコール870.0g、ブチルセロソルブ230.0gを仕込み、攪拌しながら85℃に昇温する。メタクリル酸メチル945.0g、アクリル酸エチル555.0g、アクリル酸2-エチルヘキシル125.0g、スチレン250.0g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル412.5g、N-ブトキシメチルアクリルアミド125.0g、アクリル酸25.0g、n-ドデシルメルカプタン25.0g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル25.0gの混合溶液を作製し、この混合溶液をフラスコ内に3.5時間で送液し重合を行う。30分間重合を行い、次いで、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。さらに30分後、1時間後に α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル2.5g、ブチルセロソルブ75.0gを添加する。1時間重合を継続した後、イソプロピルアルコール282.5gを投入し、室温まで冷却して重合を終了する。得られたアクリル樹脂は固形分60.4%、粘度Z6、酸価8.0mg KOH/g-R、水酸基価69.9mg KOH/g-R、重量平均分子量2.3万、ガラス転移温度46.4℃であった。この樹脂に、MX-40をアクリル樹脂の固形分/MX-40が70/30になるように添加し、さらに中和率が60% (MEQ=37.2)になるようにトリエチルアミンを添加し、均一になるまで十分に攪拌混合を行った。次いで、イオン交換水を固形分が10%になるよう攪拌しながら徐々に添加し、アニオン電着塗料を得た。(塗料8)

【0042】比較例3

実施例1において、単量体混合物、重合開始剤、連鎖移動剤の混合溶液の85%(548.3g)をフラスコ内に1時間で送液し重合を行なった。続いて、前記混合溶液の残部15%(96.7g)をフラスコ内に2時間で送液し重合を継続しようとしたが、残部の混合液の送液中に発熱が異常に大きくなり、重合の継続が困難になった。得られた塗料1~8について試験を行った。結果を表1に示す。表1のデータから本発明で規定した特性値および製造方法を満足する塗料用アクリル樹脂(塗料1~6)は、低温硬化性をはじめ塗料としての諸性能に優れていることがわかる。

【0043】

【表 1】

塗料 試験項目	1	2	3	4	5	6	7	8
鉛筆硬度	H	2H	F	H	5H	4H	B	3H
ゲル分率	90	85	85	83	—	—	72	—
溶剤膨潤度	2.8	3.2	4.5	4.8	—	—	6.8	—
密着性(分岐)	100	100	100	100	100	100	80	100
イソプロピルアルコール	>100	70	80	70	—	—	15	—
トルエン	>100	85	80	80	—	—	10	—
スケーリング・パワー	—	—	—	—	98	95	—	78

【0044】

【発明の効果】 以上のように、本発明になる塗料用アク

リル樹脂は一液型で低温焼き付けが可能で、密着性、耐薬品性、塗膜硬度、架橋性等の性能が向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 F 220/56

C 0 9 D 125/08

133/02

133/06

133/14

133/26

識別記号

F I

C 0 8 F 220/56

C 0 9 D 125/08

133/02

133/06

133/14

133/26